

Contribución al estudio de las reacciones de hidratación del cemento portland por espectroscopía infrarroja

III. Estudio por espectroscopía IR de los procesos de hidratación del cemento portland hasta una edad de 4 años

TOMAS VAZQUEZ MORENO, Dr. en Ciencias Químicas
IETcc

1. INTRODUCCION

En dos artículos anteriores (1) y (2) que figuran en los n.ºs 161 y 162 de esta Revista, respectivamente, se estudiaron, por medio de la espectroscopía IR, las fases del clinker y el cemento portland anhidro. Con el presente trabajo se da paso al estudio de los procesos de hidratación.

Estos procesos se han estudiado bajo diferentes aspectos, que pueden resumirse como sigue:

- a) Influencia del tiempo de hidratación en la evolución de las fases del cemento portland industrial, hasta una edad de 4 años. La hidratación se ha hecho con H₂O destilada y con D₂O de 95 % de riqueza.
- b) Influencia de la adición de CaCl₂ y yeso en distintas cantidades en las reacciones de hidratación.
- c) Influencia de la “hidratación acelerada” en las fases principales del cemento hidratado.
- d) Influencia de distintos medios agresivos en los procesos de hidratación de probetas de mortero.

2. ESTUDIO BIBLIOGRAFICO

La aplicación de la espectroscopía infrarroja al estudio de los procesos de hidratación del cemento portland ha sido hasta ahora prácticamente nula. Sin embargo, el estudio de diversas fases y compuestos relacionados con los del cemento hidratado ha sido ya abordado por aquella técnica.

El autor del presente trabajo, en colaboración con García de Paredes, Calleja y Cebrián (3), aplicaron la espectroscopía IR para seguir la evolución que sufren las distintas fases del cemento por aireación (especialmente los sulfatos y sulfoaluminatos cálcicos).

J. Volant (4) presenta en París, en 1968, su Tesis Doctoral que trata de la espectroscopía IR de algunos aluminatos cálcicos hidratados. Prepara las muestras con "Nujol" (parafina líquida) y "fluoroluble" (un hidrocarburo fluorado). Volant pone de manifiesto la evolución en la hidratación de los aluminatos estudiados.

Niel (5) en su Tesis Doctoral, y posteriormente Schwiete y Niel (6), estudian la evolución de los sulfatos que existen en el cemento mediante la espectroscopía de absorción infrarroja; estableciendo un sistema de ecuaciones, determinan cuantitativamente los distintos sulfatos que hay en el cemento portland.

Bensted y P. Varma (7) describen exhaustivamente el espectro de absorción de una ettringita sintética y posteriormente la variación de su espectro cuando existen sustituciones de óxidos de estroncio y de bario por óxidos de calcio. Recientemente (8) estos mismos autores realizan un estudio de las distintas formas isomórficas del C_2S .

Los carboaluminatos han sido menos estudiados. En la bibliografía consultada únicamente se han encontrado los trabajos de Volant (4) y de T. Carlson y H. A. Berman (9) en donde se estudian distintas formas de los carboaluminatos, señalando la necesidad de profundizar más en el tema.

En lo que se refiere a los carbonatos cálcicos en sus formas de calcita, vaterita y aragonito, se comprenderá que es un tema muy estudiado. De entre todos los investigadores que se han referido al tema, citaremos tan sólo a Takemoto y Saiki (10) que, al estudiar la forma del carbonato de calcio en un cemento portland aireado, llegan a conclusiones de gran interés, tales como que la variedad del CO_3Ca , producido por la aireación del portland en ambiente de alta humedad, es del tipo calcita; si el ambiente es de baja humedad, es del tipo aragonito.

A pesar de las grandes posibilidades que esta técnica presenta para el estudio y conocimiento de sustancias amorfas o microcristalinas, la tobermorita ha sido poco abordada bajo este aspecto. Los estudios realizados son poco ambiciosos. Kalousek y Roy (11) estudian conjuntamente la xonotlita y la tobermorita y concluyen con que ambos minerales tienen un aspecto similar en el intervalo de frecuencia comprendido entre 7 y 15 micras. Ponen de manifiesto las diferencias que existen en las zonas de deformación y de valencia del agua.

Kurczyk y Schwiete (12), en el estudio de la hidratación del C_3S y del beta- C_2S , se limitan a exponer los espectros de la tobermorita mineral y como producto de la hidratación del C_3S y llaman la atención acerca de la similitud de ambos espectros.

Hunt (13) presenta el espectro de una tobermorita natural (del Lago Eynor) y hace un estudio genérico de las vibraciones SiO_4 y OH. Como estudio general es de interés el que realiza sobre los SiO_4 .

G. Corriadini y E. Mariani (14) explican la evolución de diferentes silicatos de calcio hidratados. Uno de los productos que presentan es un silicato de calcio hidratado que proviene del C_3S y beta- C_2S hidratados a 28 días. En este trabajo estudian la evolución de las bandas debidas a uniones Si-O, cuando se fija cal en la gel de sílice que toman como sustancia de partida.

J. Petrovic (15) se refiere a la estructura de la tobermorita sintetizada, cuando ocurren cambios isomórficos con Al. Da una serie de bandas de absorción según el Al sustituido y dice que no hay concordancia entre los resultados de diversos autores, al emplear distintos materiales de partida y distintas condiciones de trabajo.

Ryskin y Colaboradores (16) realizan el estudio espectroscópico de una tobermorita sintética comparándola con una natural, del Lago Eynor, y estudian sus bandas de absorción sometiéndola a deuteración.

Mitsuda y Colaboradores (17) sintetizan, a baja temperatura, una tobermorita, exenta de Al, a partir de una clinoptilota con cal. Presentan el espectro IR indicando unas bandas de absorción que están desplazadas respecto a la tobermorita natural, a causa de la ausencia de Al en su red.

C. W. Lentz (18) compara el espectro IR de polisilicatos derivados de una tobermorita natural y de un portland hidratado durante 15 años. Registra sus espectros IR entre 200 y 650 cm^{-1} , pero indica la dificultad que hay para su interpretación espectroscópica y no aborda este aspecto.

A. T. Hussein y Colaboradores (19) hacen un estudio espectroscópico del sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ con baja relación CaO/SiO_2 de las sustancias tratadas por autoclave, estudiando con cierto detenimiento las bandas de absorción de los componentes obtenidos.

3. PREPARACION DE MUESTRAS

La hidratación de las muestras se realizó con el agua necesaria para que la pasta resultante fuera de consistencia normal, según el PCCH-64 (20). Inmediatamente después de amasar el cemento con el agua se introduce la pasta en tubos de vidrio, que se conservan cerrados. Se van rompiendo a las edades siguientes: 7, 40 y 90 días y 2, 2,5 y 4 años, respectivamente. El análisis del cemento empleado se da en la tabla 1.

TABLA 1
Análisis químico de la muestra de cemento empleado

SiO_2	22,6	SO_3	3,51
Al_2O_3	6,28	P.F.	2,17
Fe_2O_3	2,44	R.I.	0,53
CaO	61,3	Total	100,36
MgO	1,47	CaO libre	1,22

(Valores expresados en % en peso y referidos a la muestra seca a $105^\circ\text{-}110^\circ\text{C}$).

Simultáneamente se hizo el amasado del cemento con D_2O del 95 % de riqueza. La preparación, conservación y edades de estudio de las muestras fueron las mismas que se indican para la hidratación con H_2O .

4. RESULTADOS

En las figuras 1 y 2 se representan los espectros IR del cemento portland estudiados a las edades indicadas.

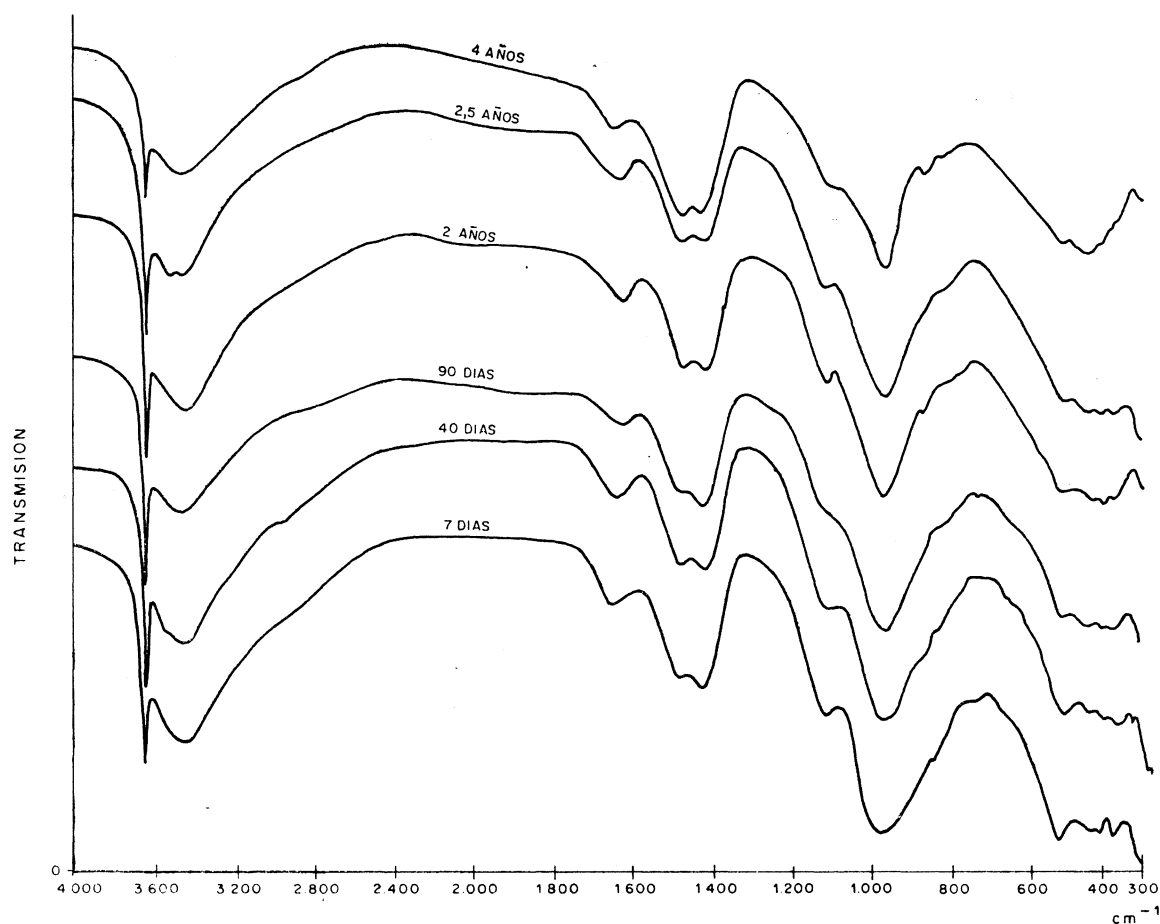


Fig. 1.—Espectros IR del cemento portland hidratado a 7, 40 y 90 días y 2, 2,5 y 4 años.

4.1. Cemento hidratado y conservado durante 7 días

La muestra de cemento hidratado durante 7 días presenta en su espectro IR una banda aguda a 3.640 cm^{-1} debida a la vibración de valencia de los grupos OH reticulares de la portlandita $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$, compuesto que se produce fundamentalmente por la hidratación del C_3S y en menor proporción por la del C_2S . Las reacciones transcurren según el esquema siguiente:



Hacia 3.500 cm^{-1} hay una banda ancha, que puede enmascarar más de un máximo y que está originada por la vibración de valencia OH del agua, unida a “centros activos de primer orden” y a “centros activos de segundo orden” (21). La banda $\delta\text{-H}_2\text{O}$ (1.640 a 1.660 cm^{-1}) es asimétrica, lo que puede indicar solapamiento de bandas. Estas bandas del agua son causadas por los compuestos formados por hidratación, tales como tobermorita ($3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), carboaluminatos y sulfoaluminatos cálcicos, etc.

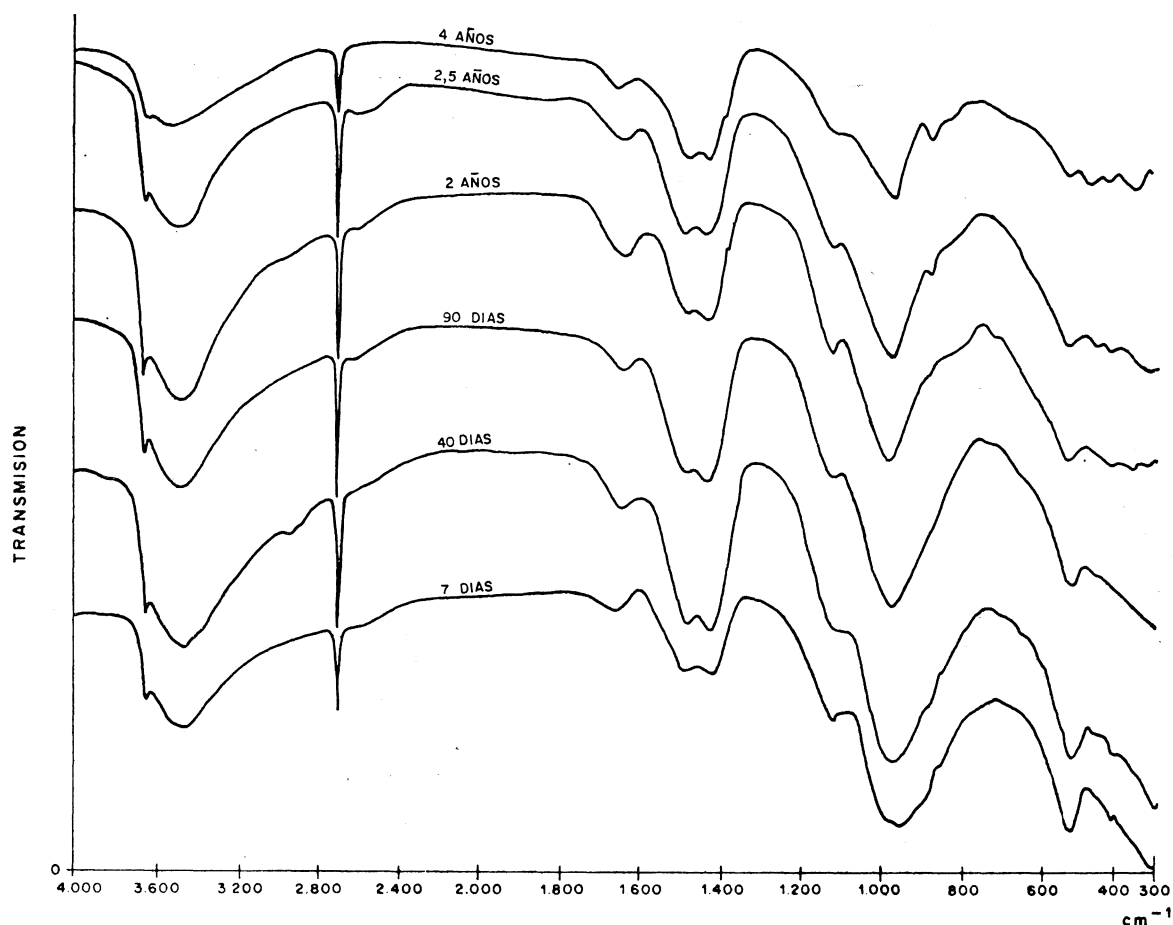
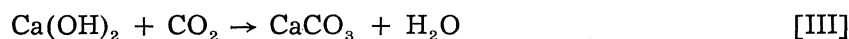


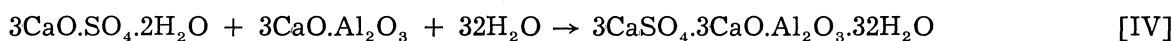
Fig. 2.—Espectros IR del cemento portland D-hidratado a 7, 40 y 90 días y 2, 2,5 y 4 años.

En la región de 1400 cm^{-1} aparece una banda ancha, resuelta en dos máximos hacia 1420 y 1475 cm^{-1} , con mayor intensidad del primero. Ambos corresponden a la vibración de valencia ν_3 del CO_3^{2-} en el CaCO_3 formado por la acción del CO_2 atmosférico sobre la portlandita (producida en las reacciones [I] y [II]):



La variedad de este carbonato de calcio no debe ser calcita, aragonito ni vaterita, puesto que sus bandas IR características (fig. 3) no se observan en el espectro del cemento hidratado (y carbonatado) que estamos estudiando. Por rayos X no se ha detectado ninguna forma cristalina de carbonato de calcio y, como por Análisis Térmico se demuestra la existencia de CaCO_3 , hay que suponer que el carbonato de calcio presente es amorfo.

A 1110 cm^{-1} aparece una banda de intensidad media que atribuimos a vibración ν_3 SO_4 de la ettringita ($3\text{CaSO}_4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) formada según la reacción:



La banda muy intensa que aparece en 970 cm^{-1} (ν_3 SiO_4) es originada por la tobermorita, compuesto producido en la hidratación de los silicatos, según [I] y [II].

Hacia 840 cm^{-1} aparece un “hombro” originado por la vibración de los tetraedros SiO_4 y la vibración Al-OH .

La banda en 525 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de deformación del tetraedro SiO_4 . Es de destacar que esta absorción es compleja, lo que puede indicar la existencia de más de una banda.

La banda a 460 cm^{-1} es debida también a una vibración de deformación SiO_4 (ν_4). Las bandas a baja frecuencia (300 a 450 cm^{-1}) se atribuyen a vibraciones AlO_6 y FeO_6 de la fase ferrítica, como se indicó en el estudio de las fases aisladas.

4.2. Cemento D-hidratado y conservado durante 7 días

Las diferencias que se observan en el espectro de la muestra deuterada respecto a la hidratada, son las siguientes:

- Acusada disminución de la banda aguda a 3.640 cm^{-1} [$\nu\text{-OH}$ del Ca(OH)_2].
- Aparición de una banda aguda a 2.678 cm^{-1} [$\nu\text{-OD}$ del Ca(OD)_2].
- La banda que en la muestra hidratada aparecía en 970 cm^{-1} (tobermorita) se desplaza a 950 cm^{-1} .
- El espectro IR de la muestra deuterada presenta, a frecuencias inferiores a 500 cm^{-1} , menos netas las bandas de absorción atribuidas a la fase ferrítica, que en el espectro de la muestra hidratada.

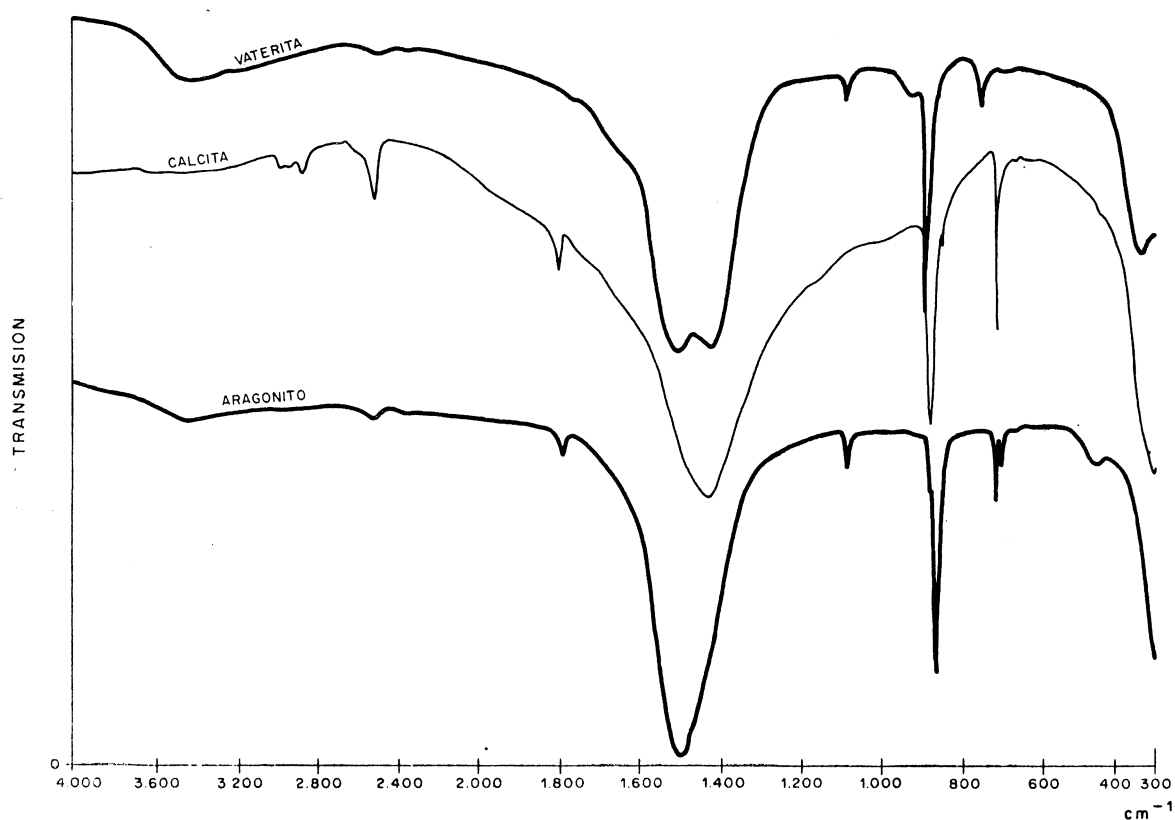


Fig. 3.—Epectros IR de calcita, aragonito y vaterita.

Se comprueba la deuteración de la portlandita para formar Ca(OD)_2 ; sin embargo no es evidente la formación de D_2O .

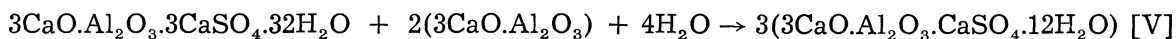
Los espectros revelan que, en el proceso de deuteración, los silicatos evolucionan menos que en la muestra hidratada.

4.3. Cemento hidratado y conservado durante 40 días

El espectro de la muestra de cemento hidratado y conservado durante 40 días revela, respecto a la de 7 días, las variaciones siguientes:

- Aparece con más intensidad la banda $\nu\text{-OH}$ [de Ca(OH)_2], a 3.640 cm^{-1} .
- Son más nítidas las bandas de vibración de valencia y deformación del agua.
- La banda a 1.110 cm^{-1} ($\nu_3\text{ SO}_4$) es más débil. Aparece un hombro a una frecuencia ligeramente inferior.
- La banda característica de la tobermorita es más aguda.
- Disminuye la absorción en la zona de $700\text{ a }800\text{ cm}^{-1}$ (aluminatos).
- Disminuye también la intensidad de la banda a 525 cm^{-1} .
- No hay diferencias claras en la zona inferior a 500 cm^{-1} .

Las ligeras alteraciones en la zona del espectro en 1.100 cm^{-1} (sulfoaluminatos) se interpreta como incipiente formación de monosulfoaluminato, según la reacción siguiente:



Los cambios en las zonas de vibración de valencia y deformación del agua quedan justificados por este mismo efecto; de igual forma, la alteración en la región de absorción de aluminatos.

La mayor cantidad de Ca(OH)_2 , así como la alteración de la banda en 970 cm^{-1} , de tobermorita, son consecuencias de la evolución de la hidratación de los silicatos, según [I] y [II]. Este mismo hecho justifica la disminución de la intensidad de la banda a 525 cm^{-1} , de $\nu_4\text{ SiO}_4$.

4.4. Cemento D-hidratado y conservado durante 40 días

El espectro IR de la muestra deuterada y conservada durante 40 días presenta una banda de valencia OD de Ca(OD)_2 más intensa que la correspondiente a 7 días. Hacia 1.100 cm^{-1} aparece el mismo efecto que en la muestra no deuterada. La banda característica de la tobermorita que en el espectro de la muestra a 7 días se encontraba a 950 cm^{-1} , aparece ahora a 965 cm^{-1} . La banda en 525 cm^{-1} es más intensa que la del espectro de la muestra a 7 días y menos que la hidratada a 40 días.

Todos los hechos mencionados demuestran que la hidratación realizada con D_2O es más lenta que la realizada con H_2O , y por otra parte, que, respecto a la deuterada a 7 días, la hidrólisis de los silicatos cálcicos está más avanzada.

4.5. Cemento hidratado y conservado durante 90 días

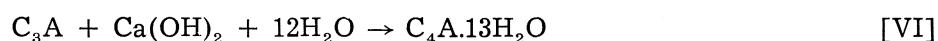
El espectro IR de la muestra hidratada a 90 días presentó, respecto del de la muestra a 40 días, las siguientes diferencias:

- Aumento de la banda ν OH del $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
- Menos intensa la banda de la vibración de deformación del agua.
- Aumenta la intensidad de la banda en 1.420 cm^{-1} con respecto a la de 1.475 cm^{-1} .
- La banda que aparecía en 1.110 cm^{-1} (sulfoaluminatos) en el espectro de la muestra de 40 días es menos nítida, y está desplazada a menos frecuencia.
- La banda a 970 cm^{-1} (tobermorita) se hace más neta.
- Aparece una banda muy débil en 870 cm^{-1} de vibración $\nu_1\text{-CO}_3$ de la calcita.
- El intervalo de frecuencias comprendido entre 750 y 850 cm^{-1} de predominio de vibraciones Al-O y Al-OH tetraédricos aparece con absorción más intensa.
- La banda a 525 cm^{-1} disminuyó aún más de intensidad.

Los efectos indicados en 4.3 se ponen aún más de relieve en el espectro de la muestra a los 90 días de hidratación; es decir, continúa la evolución de la hidrólisis de los silicatos, por lo que el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aumenta y la tobermorita evoluciona aún más con un mayor orden estructural.

La ettringita posiblemente se encuentre cristalizada en varias formas; es decir, además de ser la que tiene mayor número de moléculas de agua en su estructura, coexisten con ella otros tipos de ettringitas menos hidratadas.

La alteración en las zonas de aluminatos ha de ser debida a la formación de $\text{C}_4\text{A} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, a causa del C_3A aún no hidratado, según la reacción siguiente:



4.6. Cemento D-hidratado y conservado durante 90 días

Las diferencias del espectro IR de esta muestra, respecto a la de 40 días, indican una mayor evolución del proceso:

- La banda de vibración de valencia OD, de $\text{Ca}(\text{OD})_2$, es más intensa.
- La banda de vibración de deformación del agua disminuye.
- Aumenta la intensidad de la banda de 1.420 cm^{-1} , con respecto a la de 1.475 cm^{-1} .
- Más aguda la banda a 970 cm^{-1} y disminuye la banda en 525 cm^{-1} .

4.7. Cemento hidratado y conservado durante 2 años

El espectro de la muestra hidratada y conservada durante 2 años presenta, respecto a la de 90 días, las siguientes variaciones:

- Disminución de la intensidad de la banda a 3.640 cm^{-1} , de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

- La banda de vibración de valencia de los grupos OH del agua se desplaza a menor frecuencia, mientras que la de deformación lo hace en sentido contrario, al tiempo que aumenta su intensidad.
- Aumenta la banda a 1.475 cm^{-1} con relación a la de 1.420 cm^{-1} .
- La banda característica de sulfoaluminatos (1.100 a 1.110 cm^{-1}) se desplaza hasta 1.114 cm^{-1} , apareciendo más neta.
- La banda debida a la tobermorita se estrecha más aún, sin cambiar su posición.
- La zona de 750 a 850 cm^{-1} aparece ahora con dos “hombros”, hacia 790 y 830 cm^{-1} .
- Disminuye algo la banda en 525 cm^{-1} . Se aprecia un hombro a 540 cm^{-1} .
- La banda en 310 cm^{-1} disminuye.

Se observa que al cabo de 2 años la portlandita comienza a disminuir. La interpretación lógica de este hecho supone que las reacciones [I] y [II] han finalizado, mientras que la reacción [III] continúa. No obstante, no es evidente este proceso, ya que no aumenta visiblemente la intensidad de las bandas correspondientes a CaCO_3 . Por consiguiente, el efecto de formación de $\text{C}_4\text{A} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, según la reacción [VI], influye de forma decisiva en la disminución del $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Asimismo se refleja este fenómeno en el aumento de absorción en el intervalo de frecuencias de 750 a 850 cm^{-1} , correspondiente a aluminatos, y en el desplazamiento de la banda a 1.114 cm^{-1} , correspondiente a sulfoaluminatos complejos.

Destaca en el espectro el aumento de la banda de vibración de deformación del agua, lo que se justifica por el paso de ettringita a monosulfoaluminato cálcico, según [V].

Se sigue comprobando la relación entre la disminución de la absorción en 525 cm^{-1} [vibraciones de deformación del tetraedro de sílice y el ordenamiento estructural de la tobermorita (banda a 970 cm^{-1} más nítida)].

La aparición del hombro a 540 cm^{-1} puede interpretarse en dos sentidos: bien por aumento de uniones Si-O-Al que son las causantes de la absorción a 540 cm^{-1} , o bien debido al menor solapamiento ejercido por la banda de 525 cm^{-1} .

La banda en 540 cm^{-1} como se ha dicho es atribuida a vibraciones Si-O-Al, en donde el Si está coordinado tetraédricamente y el Al octaédricamente. El aumento de la intensidad indica un aumento en la cristalinidad.

Por lo tanto, el hecho de que la tobermorita aumente su cristalinidad y de que en su red admita iones Al, nos hace pensar en la primera de las alternativas, es decir: aumento de la banda característica de uniones SiO_4 con AlO_6 .

4.8. Cemento D-hidratado y conservado durante 2 años

El espectro de esta muestra refleja un comportamiento paralelo al citado en 4.7. Citaremos las diferencias más sobresalientes:

- Disminución de la banda debida a OD del $\text{Ca}(\text{OD})_2$.
- Forma más neta de la banda en 970 cm^{-1} (tobermorita).

Se aprecian los mismos efectos de 4.7. pero menos marcados, ya que la disminución del $\text{Ca}(\text{OD})_2$ es menor que la correspondiente al $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y es bastante más intensa la banda a 525 cm^{-1} . Esto confirma el efecto citado en 4.4. de que la deuteración del cemento portland transcurre más lenta que su hidratación.

4.9. Cemento hidratado y conservado durante 2,5 años

El espectro IR de la muestra estudiada a 2,5 años de su hidratación presenta, respecto al de la muestra a 2 años, las diferencias siguientes:

- Menor intensidad de la banda a 3.640 cm^{-1} [$\text{Ca}(\text{OH})_2$].
- Aparecen dos bandas en la zona de vibración de valencia de grupos OH del agua a 3.640 y 3.500 cm^{-1} .
- La banda de vibración de deformación del agua está a mayor frecuencia (1.648 cm^{-1}).
- Disminuye la banda en 1.420 en relación con la de 1.475 cm^{-1} .
- La banda a 1.114 cm^{-1} aparece distorsionada.
- El resto del espectro no muestra diferencias notables.

Continúa la disminución progresiva del $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Los sulfoaluminatos continúan alterándose con coexistencia de más de una forma de compuesto, como se deduce razonablemente de la presencia de más de una banda hacia 1.114 cm^{-1} y la variación de las bandas de deformación y valencia de agua.

La continua variación de las bandas a 1.420 y 1.475 cm^{-1} con la evolución de la hidratación se ha de interpretar razonablemente como originada por un carbonato cálcico gel.

4.10. Cemento D-hidratado y conservado durante 2,5 años

El espectro de la muestra deuterada y conservada durante 2,5 años refleja lo citado en 4.9., sin más diferencias evidentes que la sustitución $\text{OH} \rightarrow \text{OD}$ en el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y la disminución de la banda a 525 cm^{-1} .

4.11. Cemento hidratado y conservado durante 4 años

Los cambios más significativos respecto al espectro de la muestra de 2,5 años son:

- Disminución de la banda característica del $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
- Aumento de la banda a 1.475 cm^{-1} respecto a la de 1.420 cm^{-1} . Esta última aparece más aguda. Ambas bandas están distorsionadas.
- La absorción en la zona de 1.114 cm^{-1} es menos neta.
- Hacia 870 cm^{-1} hay dos bandas debidas a CaCO_3 en forma de vaterita, y de calcita.
- La zona de 750 a 850 cm^{-1} aparece con una absorción difusa.
- La banda a 920 cm^{-1} es más débil que la respectiva de la muestra anterior, y con ensanchamiento hacia mayor frecuencia.
- La zona inferior a 450 cm^{-1} aparece con absorciones mucho más débiles que en el espectro de la muestra de 2,5 años.

El estudio de los espectros de las muestras, conservadas hasta 4 años, informa de los siguientes procesos:

- Formación de portlandita con el tiempo hasta que a la edad de 2 años se aprecia en ligera disminución que continúa hasta la última edad estudiada. Se justifican ambos hechos por las reacciones [I] y [II] [aumento del Ca(OH)_2] y por la reacción [III] (disminución).
- La evolución de las bandas de vibración de valencia y deformación del agua indican que la muestra a 2 años de su hidratación tiene compuestos con agua ligada más fuertemente que en las muestras anteriores.
- Posteriormente (2,5 años) aparecen claramente dos bandas en la zona de vibración de valencia de grupos OH del agua, lo que al aparecer otra banda en la zona $\nu_3\text{SO}_4$ indica formación de un monosulfoaluminato con menos moléculas de agua del que ya existía.
- La aparición, en el caso de la muestra de 4 años, de una banda ancha νOH del agua desplazada hacia menores frecuencias, mientras que la banda de deformación lo hace hacia frecuencias más elevadas, indica la evolución de las fases hidratadas hacia estados de mayor estabilidad.
- A los 90 días disminuye la banda a 1.475 cm^{-1} con respecto a la de 1.420 cm^{-1} . Aumenta a los 2 años y sigue en aumento hasta los 4 años.

Hay un cambio en las intensidades relativas de una y otra banda con la evolución de la hidratación. Las bandas citadas nos indican la presencia de carbonato cálcico gel. A la edad de 4 años aparecen en el espectro bandas de absorción que indican la formación de vaterita. También existe, desde la edad de 90 días, una proporción muy pequeña de calcita. En conclusión, la formación de CaCO_3 se realiza ya a las primeras edades de la hidratación del cemento. A los 4 años de su hidratación, en las condiciones del ensayo el CaCO_3 gel evoluciona hacia vaterita.

- La zona del espectro más característica de los sulfoaluminatos (hacia 1.100 cm^{-1}) aparece con una banda, característica de la ettringita, que se desplaza a frecuencia más alta (hasta 1.114 cm^{-1}), lo que indica formación de monosulfoaluminato. La existencia de más de una banda indica coexistencia de ambas formas de sulfoaluminatos. El desplazamiento de la banda hacia más baja frecuencia indica parcial deshidratación de los sulfoaluminatos complejos.
- La banda más característica de la tobermorita se ha desplazado hasta 970 cm^{-1} , al mismo tiempo que se hace más neta. Indica un ordenamiento estructural progresivo, aunque no da lugar a una forma cristalina, ya que no se detecta por difracción de rayos X.
- Las variaciones en las bandas de absorción de la zona de 740 a 850 cm^{-1} suponen alteraciones en las uniones Al-OH y Al-O, posiblemente de coordinación tetraédrica. Las reacciones [V] y [VI] justifican esas variaciones.
- El aumento de la intensidad de la banda en 540 cm^{-1} supone un aumento de uniones $\text{AlO}_6\text{-SiO}_4$, que lleva unido una mayor cristalinidad de la tobermorita con Al en su red.
- La disminución de la banda en 525 cm^{-1} apoya lo referido acerca de la tobermorita, ya que, si bien esta banda es de vibraciones de deformación del tetraedro SiO_4 aislado, estas vibraciones van desapareciendo progresivamente con el aumento de polimerización de SiO_4 y con el mejor orden estructural.
- La fase ferrítica es de difícil estudio por IR, en el cemento hidratado. La evolución lenta de las bandas que aparecen a frecuencia inferior a 450 cm^{-1} indican una hidratación muy lenta de dicha fase.

4.12. Cemento D-hidratado y conservado durante 4 años

Los cambios que presenta el espectro IR de la muestra deuterada y conservada durante 4 años, respecto a la de 2,5 años, son paralelos a los citados en la muestra hidratada. Tan sólo destacaremos la formación de vaterita, al igual que en la muestra hidratada.

4.13. Cemento hidratado, conservado durante 4 años y posteriormente molido y mantenido así durante 2 meses

La muestra de cemento que se estudió a los 4 años de su hidratación (4.11.) se molió y mantuvo durante 2 meses en el ambiente de laboratorio (40 a 50 % h.r.; 16° a 22°C) y se hizo su espectro IR (fig. 4).

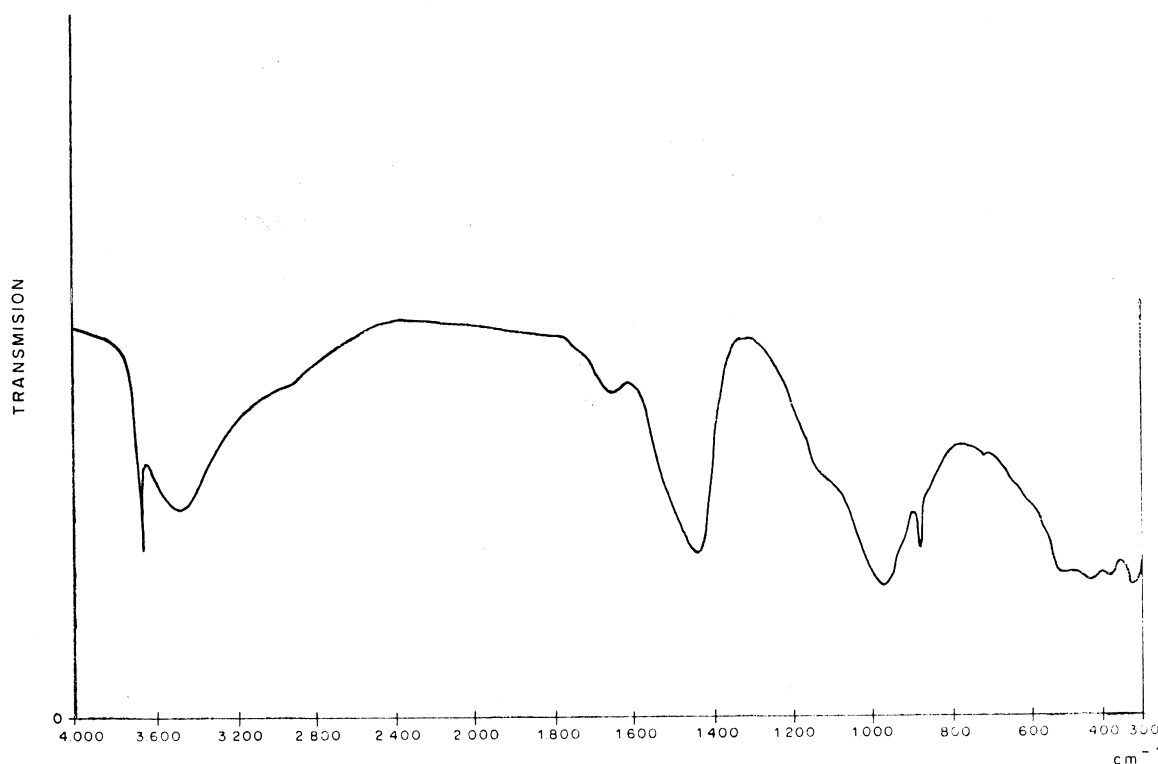


Fig. 4.—Espectro IR de un cemento portland hidratado, conservado durante 4 años y posteriormente molido y mantenido así durante 2 meses.

La variación más interesante es la reflejada en las zonas de carbonatos; se observa una formación importante de *calcita* y, con mucha probabilidad, algo de *carboaluminatos*. Por consiguiente, el CaCO_3 en forma gel, que se forma a las primeras edades de la hidratación del cemento portland, como ya se ha visto, evoluciona hacia *vaterita* y ésta hacia *calcita*.

Es asimismo de interés práctico el hecho de que el CaCO_3 , *calcita*, que aparece en esta fase final, proviene de la meteorización del cemento. Es decir, la *calcita* que se puede encontrar en un cemento hidratado no supone que necesariamente hubiera sido adicionada.

CONCLUSIONES

Los espectros IR del cemento portland hidratado a edades de 7, 40 y 90 días y a 2, 2,5 y 4 años, muestran que:

- 1) La tobermorita formada en la hidratación de los silicatos cálcicos, a causa de la polimerización tetraédrica de éstos, adquiere un ordenamiento estructural progresivo. Al mismo tiempo se enriquece en Al, que se incorpora con índice de coordinación seis.
- 2) La portlandita $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ aumenta hasta los 2 años, y a partir de esta edad empieza a disminuir. Esta disminución se debe a que la hidratación de los silicatos cálcicos termina, mientras que continúa la formación progresiva de carbonatos de calcio.
- 3) Parte de la portlandita se combina con el CO_2 atmosférico para formar CaCO_3 amorfo, que con el tiempo evoluciona hasta vaterita y posteriormente a calcita.
- 4) A los 40 días, la ettringita $(3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O})$ comienza a transformarse en $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, fase final estable; a los 2 años dicha transformación es total.

(Continuará)

BIBLIOGRAFIA

- (1) VAZQUEZ-MORENO, T. y GASPAR-TEBAR, D.: Materiales de Construcción, n.º 161, enero-febrero-marzo (1976).
- (2) VAZQUEZ-MORENO, T. y GASPAR-TEBAR, D.: Materiales de Construcción, n.º 162, abril-mayo-junio (1976).
- (3) GARCIA DE PAREDES, P.; CALLEJA, J.; VAZQUEZ, T. y CEBRIAN, J. L.: Materiales de Construcción, n.º 136, (1969).
- (4) VOLANT, J.: Tesis Doctoral. París (1968).
- (5) NIEL, E.: Tesis Doctoral. Aachen (1962).
- (6) SCHWIETE, H. E. y NIEL, E.: Zement-Kalk-Gips, n.º 157, abril (1965).
- (7) BENSTED, J. y PRAKASH VARMA, S.: Cement Technology n.º 185, septiembre-octubre (1972).
- (8) BENSTED, J. y PRAKASH VARMA, S.: Cement Technology n.º 256, enero-febrero (1974).
- (9) CALRSON, T. y BERMAN, H. A.: J. of Research of the N.B.S. Vol. 64 A, n.º 4, p. 333 (1960).
- (10) TAKEMOTO, K. y SAIKI, J.: Gypsum and Lime, 81, 9, (1966).
- (11) KALOUSEK, G. L. y ROY, R.: J. Amer. Ceram. Soc.; 40, 7, pág. 236 (1957).
- (12) KURCZYK, H. G. y SCHWIETE, H. E.: 4.º Simposio Internacional de la Química del Cemento, pág. 297, Washington (1960).
- (13) HUNT, C. M.: 4.º Simposio Internacional de la Química del Cemento, pág. 297. Washington (1960).
- (14) CORRIADINI, G. y MARIANI, E.: La Ricerca Scientifica, 9, 1346 (1960).
- (15) PETROVIC, J.: Chem. Zvesta, 23, 507 (1969).
- (16) RYSKIN, J.; STAVITSKAYA, G. P.; SHDANOV, S. P. y MITROPOLSKIN, N. A.: Izv. Akad. Nauk. SSSR. Inorganicheskie Materialy, págs. 954-961, Vol. 5, mayo (1969).
- (17) MITSUDA, T.; HIKICHI, Y. y MURACHI, M.: Semento Gijutsu Tenpo, 24, General Meeting, mayo (1970).
- (18) LENTZ, C. W.: Magazine Concrete Research, pág. 231, 57 (1966).
- (19) HUSSEIN, A. T.; MAHARRAM, M. A.; ABDEL MARKSOUD, M. y ELWAN, S. M.: Cement Technology, página 59, marzo-abril (1971).
- (20) Pliego Español para la Recepción de Conglomerantes Hidráulicos. Madrid (1968).
- (21) LUXAN, M. P. y VAZQUEZ, T.: Il Cemento, Vol. 71, pág. 113, julio-septiembre (1974).